

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/004655

31. 3. 2004

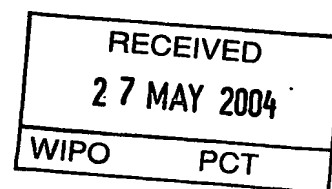
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月10日

出願番号
Application Number: 特願2003-165506
[ST. 10/C]: [JP2003-165506]

出願人
Applicant(s): 日立マクセル株式会社

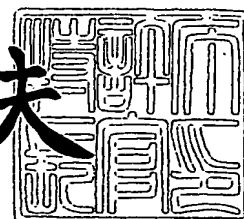


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3040217

【書類名】 特許願

【整理番号】 P314200610

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01G 15/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

 【氏名】 澤木 裕子

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

 【氏名】 岸本 幹雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000005810

 【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077920

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 折寄 武士

 【電話番号】 06-6312-4738

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 058469

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒子径が 5 nm から 100 nm の範囲にあり、酸化亜鉛とスズ含有酸化インジウムとから構成されていることを特徴とする酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子。

【請求項 2】 酸化亜鉛がスズ含有酸化インジウムで被覆されている、請求項 1 記載の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子。

【請求項 3】 酸化亜鉛の含有量が 5 ～ 70 mol% である、請求項 1 または 2 記載の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子。

【請求項 4】 スズ含有酸化インジウム中のスズの含有量が 3 ～ 30 mol% である、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子。

【請求項 5】 アルミニウム、ガリウムの中から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有している、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子。

【請求項 6】 アルミニウム、ガリウムの中から選ばれる少なくとも 1 種の元素が、酸化亜鉛、スズ含有酸化インジウムのいずれか一方、あるいは両方に含まれている、請求項 5 記載の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子。

【請求項 7】 アルミニウム、ガリウムの中から選ばれる少なくとも 1 種の元素の含有量が、30 mol% である、請求項 5 または 6 記載の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子。

【請求項 8】 あらかじめスズ塩を溶解したアルカリ水溶液に、亜鉛を主成分とする亜鉛化合物を加え、この亜鉛化合物含有スズ塩水溶液にインジウム塩の水溶液を添加し、得られたスズとインジウムの水酸化物あるいは水和物を含む沈殿物の懸濁液を、その pH が 8 ～ 12 の範囲になるように調整した後、水の存在下で 110 ～ 300℃ の温度範囲で加熱処理し、ろ過、乾燥後、さらに空气中 300 ～ 1000℃ の温度範囲で加熱処理することを特徴とする、酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子の製造方法。

【請求項9】 亜鉛化合物含有スズ塩水溶液にインジウム塩の水溶液を添加する工程において、さらにアルミニウム化合物、ガリウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を添加する、請求項8記載の酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化亜鉛とスズ含有酸化インジウムとから構成された酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子に関し、さらに詳しくは、優れた透明導電性と紫外線遮蔽効果とを併せ持つ、酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、透明導電性塗料用の材料として、酸化スズ粒子、アンチモン含有酸化スズ粒子、スズ含有酸化インジウム粒子、アルミニウム置換酸化亜鉛粒子などが知られている。中でも、酸化インジウムにスズを含有させたスズ含有酸化インジウム粒子は、その可視光に対する高い透光性と、その高い導電性から、静電防止や電磁波遮蔽が要求されるCRT画面、LCD画面などに塗布して使用されている。さらに、この粒子を分散塗布したシートは、その透光性と導電性により、ディスプレイ用のみならずタッチパネル用など、広範囲での応用が期待されている。

【0003】

しかしながら、スズ含有酸化インジウム粒子を用いた塗膜は、現状では、蒸着やスパッタ法で作製したスズ含有酸化インジウム膜に比べて、その特性において劣り、塗布という比較的簡便で低コストの手段により作製できるメリットを十分に活かしきれておらず、限られた用途にしか適用されていない。

【0004】

さらに、スズ含有酸化インジウムは、その主原料であるインジウムが高価であるため、原材料費が高くつくという問題がある。

【0005】

一方、紫外線遮蔽あるいは高屈折率塗料用の材料として、酸化亜鉛粒子、酸化チタン粒子、酸化セリウム粒子、酸化鉄粒子などが知られている。中でも、酸化亜鉛粒子はUV-A領域の紫外線に対して優れた遮断性を示し、特に可視光に対する透明度が高いことから、紫外線遮断用の化粧材料などとして応用されると同時に、その高い屈折率（屈折率2.1）から高屈折率材料としても応用されている。

【0006】

上述したスズ含有酸化インジウム粒子や酸化亜鉛粒子などの透明性粒子を結合剤中に分散させて塗布して使用する場合、高い可視光透明性を得るためには、通常、粒子径を可視光の波長の $1/2$ 以下にする必要がある。したがって例えば、可視光（個人差があるが、波長範囲の下限は360～400 nm、上限は760～830 nm）に対して透明になるためには、粒子径が200 nm以下の微粒子状のものとする必要がある。

【0007】

このような微粒子の製造方法としては、従来、例えば特許文献1に記載されているような方法が知られている。これは、塩化インジウムと塩化スズとの混合水溶液に、アンモニア水または炭酸アンモニウム水溶液などのアルカリ水溶液を加えて共沈水酸化物を作り、この水酸化物を加熱処理してスズ含有酸化インジウムとした後、機械的に粉碎して、微粒子とするものである。特許文献1の例では、熱処理とさらに機械的粉碎により、平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ のスズ含有酸化インジウム粒子が得られている。

【0008】

特許文献2では、特許文献1と同様の方法によりインジウムとスズとの共沈水酸化物を作製した後、焼成、粉碎してスズ含有酸化インジウム粒子とする際に、ナトリウムとカリウムの含有量を特定量以下にすることが、高い導電性を得る上で重要であるとの指摘がなされている。そこでは、粉碎後に、粒子径が $0.01\sim 0.03\ \mu\text{m}$ のスズ含有酸化インジウム粒子が得られている。

【0009】

一方、酸化亜鉛の微粒子については、単独では凝集力が強く、分散させること

が困難であることも知られている。この点については、酸化亜鉛粒子内部に微量のシリコンあるいはアルミニウムの酸化物または水酸化物を含有させることにより分散性が向上するとした特許文献3がある。そこでは、 $0.03\mu\text{m}$ 以下の分散性の良い酸化亜鉛粒子が得られている。

【0010】

上記のような透明導電性粒子や紫外線遮蔽・高屈折率粒子の用途としては、例えば帯電防止効果に優れた反射防止膜などが挙げられる。従来、この種の反射防止膜では個々の機能を持つ膜を重ねていく手法が使われているが、近年の薄型化が進むにつれ、単層構造でありながら複数の機能を備えた膜が期待されている。これに関連するものとしては、例えば特許文献4がある。そこでは、酸化インジウムや酸化スズを主成分とする導電性微粒子と、酸化チタンや酸化亜鉛を用いた高屈折率粒子とを、バインダ中に混合分散させて、高屈折率導電性材料を得ている。その際、膜の透明性と粒子の分散性を維持する上で、粒子サイズを $0.2\mu\text{m}$ 以下、塗布膜厚を $20\mu\text{m}$ 以下とすることが必要であるとされている。また、その実施例1では、スズ含有酸化インジウム粒子と酸化セリウム粒子とを混合分散して塗料を作製し、これを塗布することで屈折率1.68、表面抵抗値 $2.5\times 10^9\Omega/\square$ の塗布膜を得ている。

【0011】

【特許文献1】

特開昭62-7627号公報

【特許文献2】

特開平5-201731号公報

【特許文献3】

特開2002-201382号公報

【特許文献4】

特開2002-167576号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

上述したような導電性粒子と非導電性粒子との混合分散系においては、混合分

散により非導電性粒子が導電性粒子間に入り、導電性粒子間の接触が減少することにより、塗膜の電気伝導度が著しく低下しやすくなる。これは、この種の混合分散系における本質的な特徴である。帯電防止効果のみに限って言えば、表面抵抗率が ($\sim 10^9 \Omega/\square$) の塗布膜は十分な導電性を持つ (帯電防止機能を有する) と言えるが、さらなる機能として、電磁遮蔽性、あるいはタッチパネルなどに応用できる程度の優れた導電性が期待される。ところが、このような優れた導電性を得るためにはスズ含有酸化インジウム等の導電性粒子の含有量をできる限り大きくする必要がある。しかし、導電性粒子の含有量を多くすると酸化亜鉛等の非導電性粒子の含有量が減少し、例えば酸化亜鉛の特長である紫外線遮蔽性はほとんど発現しなくなる。このように、導電性と紫外線遮断性はトレードオフの関係にある。

【0013】

また、以上のような金属酸化物粒子を含んだ塗布膜を形成するにあたっては、一般に、この種の粒子を、無機あるいは有機バインダーを溶解させた溶媒中に分散させ、得られた塗料を各種の基材上に塗布するという方法が採られる。その際、塗膜の透明性を得るために、粒子が微粒子である必要があると同時に、粒子が塗膜中で均一に分散される必要がある。

【0014】

しかしながら、微粒子にすると塗料中で粒子が2次凝集体を生成しやすく、均一な分散体を得ることが困難になる。このような凝集体が存在すると、塗膜の導電性が低下するのみならず、透明性も低下する。

【0015】

本発明は、上記の事情に照らし、透明導電性と紫外線遮蔽性とを併せ持つ新規な塗布膜用の微粒子として、さらには、インジウム使用量を減少させることにより低コスト化を実現できる塗布型の透明導電膜用の微粒子として、分散性に優れた酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、酸化亜鉛を核としてスズ含有酸化インジウムでこれを被覆して、酸化亜鉛とスズ含有酸化インジウムとからなる平均粒子径5～100nm（5nm以上100nm以下）の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子とすることで、従来のスズ含有酸化インジウム粒子よりもインジウム使用量が少ないにもかかわらず、スズ含有酸化インジウム粒子に由来する透明導電性と、酸化亜鉛に由来する紫外線遮蔽性とを併せ持ち、しかも分散性にも優れる微粒子材料、すなわち塗布膜や塗布型透明導電膜に用いるのに適した微粒子材料となることを見出した。粒子の平均粒子径が5nm未満のものは、これを用いた塗料を作製する際に分散させるのみにならず、製造が困難であり、100nmを超えた場合には、可視光に対して透明性を確保することが困難になる。

【0017】

さらに本発明者らにより見い出された特定の手段を用いて、スズ含有酸化インジウムと酸化亜鉛のうちのどちらか一方、あるいは両方に、アルミニウム、ガリウム等の3価の元素を置換含有させた、酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子（一般式は $\{ (Zn_{1-y}Al_y)O \}_{1-x} \{ (ITO)_{1-z}Al_z \}_x$: 式中のAはAl, Ga等の3価の元素）とすることにより、より導電性を向上させることができることを見出した。

【0018】

また、本発明は、従来の製造方法とは全く異なる新規な製造方法により、上記のような平均粒子径5～100nmの酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子（より好ましくはスズ含有酸化インジウムで被覆された酸化亜鉛粒子）とすることに成功したものである。すなわち、本発明の方法は、あらかじめスズ塩を溶解させたアルカリ水溶液に、亜鉛化合物または元素置換された亜鉛化合物を加え、さらに、アルミニウム、ガリウム等の元素置換を行う場合には、アルミニウム化合物、ガリウム化合物等を加え、アルカリ水溶液を調整し、このアルカリ水溶液にインジウム塩の水溶液を添加し、得られたスズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された亜鉛化合物を含む沈殿物の懸濁液を、そのpHが8～12の範囲になるように調整した後、水の存在下で110～300℃の温度範囲

で加熱処理し、ろ過、乾燥後、さらに空气中 300～1000℃の温度範囲で加熱処理することにより（好ましくはその後さらに還元雰囲気中 200～500℃の温度範囲で還元処理を行うことにより）、上記の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子を製造するものである。

【0019】

本発明の方法で得られた酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子は、透明性と導電性、紫外線遮蔽性を併せ持つという大きな特徴がある。これは、酸化亜鉛をスズ含有酸化インジウムで被覆することにより、電子は粒子表面に形成されたスズ含有酸化インジウムを伝って流れるため、スズ含有酸化インジウムの優れた導電性が発揮され、また光は粒子全体を通過するため、酸化亜鉛の優れた紫外線遮蔽性が発揮されるためである。その結果、1種類の粒子で、透明性と導電性、紫外線遮蔽性を同時に実現することができる。

【0020】

さらに、本発明の粒子は、インジウムの使用量が少ないため、低コストで製造できるという利点をも有する。すなわち、従来の透明導電性材料であるスズ含有酸化インジウム粒子は、高価であることが広範囲での普及を妨げる原因の一つになっていたが、本発明の粒子は、従来のスズ含有酸化インジウム粒子と比較して、導電性を同等以上に保ち、かつインジウムの使用量を 20～80%減少させることにより、低コスト化をも実現したものである。

【0021】

このように、本発明によれば、酸化亜鉛とスズ含有酸化インジウムとを複合化（より好ましくは、酸化亜鉛をスズ含有酸化インジウムで被覆）したことにより、スズ含有酸化インジウムが有する透明導電性と、さらに酸化亜鉛が有する紫外線遮蔽性および透明性とを併せもった微粒子を実現できる。この場合さらに酸化亜鉛およびスズ含有酸化インジウムをアルミニウムやガリウム等の元素で置換することにより、透明性と紫外線遮蔽性を維持して、より高い導電性を得ることができる。これは、従来の透明導電性粒子と紫外線遮蔽性粒子とを混合した粒子では得られない、本発明の粒子を用いて初めて実現できるものである。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明では、まず第一工程として、あらかじめスズ塩を溶解させたアルカリ水溶液に、亜鉛化合物またはアルミニウム、ガリウムなどの元素で置換した亜鉛化合物を添加混合し、この亜鉛化合物含有スズ塩水溶液に、インジウム塩の水溶液を添加する。また、最終生成物である酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子をアルミニウム、ガリウム等の元素で置換を行う場合には、さらにアルミニウム化合物、ガリウム化合物等を混合し、アルカリ水溶液を調整し、このアルカリ水溶液にインジウム塩の水溶液を添加する。この方法により、スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された亜鉛化合物が得られる。またインジウム塩を添加して、スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された亜鉛化合物の沈殿物の懸濁液のpHとしては、8～12の範囲になるように調整することが好ましい。

【0023】

次に、このスズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された亜鉛化合物を、水の存在下でオートクレーブなどを使用して、110～300℃の温度範囲で加熱処理することにより、目的とする形状、粒子径に整える。

【0024】

その後第二工程として、このスズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された亜鉛化合物を空気中加熱処理し、水素還元処理することにより、粒子径分布が均一で、焼結、凝集が少ない酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子を得るものである。

【0025】

このように酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子の製造において、形状、粒子径を整えることを目的とする工程と、その材料が本来有する物性を最大限に引き出すことを目的とする工程とを分離するという発想により、平均粒子径が5nmから100nmの範囲にある酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子の開発に初めて成功したものである。

【0026】

このような工程により製造した本発明の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複

合化粒子を用いた塗膜は、従来の導電性粒子を用いた塗膜では得られなかった、高い透明性と導電性、さらには紫外線遮蔽性を両立させた優れた性能を発揮する。

【0027】

以上のように、本発明では5 nmから100 nmの範囲にある酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子の開発に初めて成功したものであり、紫外線遮蔽性を兼ね備えた透明導電性塗膜等に用いるのに最適な導電性粒子となる。

【0028】

以下、スズ含有酸化インジウムで被覆した酸化亜鉛粒子を製造する場合を例にとり、本発明の製造方法をさらに詳しく説明する。

【0029】

(沈殿物の作製)

塩化インジウム、硝酸インジウム、硫酸インジウムなどのインジウム塩を水に溶解させ、インジウムイオンを含有する水溶解液を作製する。これらインジウム塩のうち、微粒子の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子を得る上で、塩化物を使用することが最も好ましい。

【0030】

これとは別に、スズイオンを含有するアルカリ溶液に、亜鉛化合物または元素置換した亜鉛化合物を混合させた溶液を作製する。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水溶液などのアルカリを水に溶解した後、塩化スズ、硝酸スズ、硫酸スズなどのスズ塩を溶解させ、さらに水酸化亜鉛、酸化亜鉛などの亜鉛化合物、あるいは、アルミニウムやガリウムなどの3価の元素で置換された水酸化亜鉛、酸化亜鉛などの、元素置換した亜鉛化合物を混合し、アルカリ溶液とする。

【0031】

ここで、さらに導電性を向上させるために、最終生成物である酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子にアルミニウム、ガリウム等の3価の元素を含有置換させる場合には、前記アルカリ溶液に水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物、あるいは、水酸化ガリ

ウム、酸化ガリウムなどのガリウム化合物等を混合する。

【0032】

上記スズ塩のうち、微粒子の酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子を得る上で、塩化物を使用することが最も好ましい。また、最終生成物の酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子の導電性および紫外線遮蔽効果を向上させる上で、混合させる亜鉛化合物の濃度は、酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子中、酸化亜鉛濃度が5～70 mol%、より好ましくは10～50 mol%となるように混合させることが好ましく、スズ含有酸化インジウム中のスズ濃度は3～30 mol%、より好ましくは5～15 mol%が好ましい。

【0033】

また、さらに導電性を向上させるために、前記酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子にアルミニウムやガリウム等の3価の元素を含有置換させる場合には、含まれる3価の元素濃度は、30 mol%以下、より好ましくは2～15 mol%が好ましい。すなわち、一般式： $\{(Zn_{1-y}A_y)O\}_{1-x}\{(ITO)_{1-z}A_z\}_x$ で表される酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子について、酸化亜鉛あるいは元素置換酸化亜鉛の濃度（前記一般式中の「 $1-x$ 」で表される）が5～70 mol%、置換する元素Aがアルミニウム、ガリウム等の3価の元素であり、酸化亜鉛およびスズ含有酸化インジウムに置換含有された元素Aの総含有量が30 mol%以下、ITO中のスズ濃度は3～30 mol%であることが好ましい。この際、酸化亜鉛濃度（ $1-x$ ）がこれより低いと、導電性には影響を与えないが紫外線遮蔽性が低下し、これより高いと逆に、紫外線遮蔽性には影響を与えないが導電性が著しく低下する。さらに、導電性を向上させるために添加する、3価の元素の総含有量がこれより高いと、逆に導電性が低下したり、置換しきれずに分離し、最終生成物において、例えば酸化アルミニウムなどが生成し混合物となってしまう。また、スズ含有酸化インジウム中のスズ濃度は、これより低いと十分な導電性が得られず、これより高いと逆に導電性を損ねる結果となる。

【0034】

さらに、3価の元素を含有させる場合には、内部の酸化亜鉛と表面に形成され

たスズ含有酸化インジウムのどちらか一方あるいは両方の酸化物に置換含有させることができるが、より導電性を向上させる上で、両方の酸化物に置換含有させることが好ましく、3価の元素としては、アルミニウムを含有させることがより好ましい。次に、このアルカリ溶液にオキシアルカリアミンを加えても良い。オキシアルカリアミンは、アルカリ領域でのpH緩衝剤であると同時に結晶成長制御剤としても作用する。このオキシアルカリアミンとしては、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソブタノールアミン、プロパノールアミン等が挙げられるが、中でも微粒子を得る上で、結晶成長抑制剤となるモノエタノールアミンが最適である。

【0035】

次に、前記インジウム塩水溶液を前記アルカリ溶液中に滴下して、スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された亜鉛化合物を生成する。この沈殿物を含む懸濁液のpHを8～12の範囲に調整し、この懸濁液を10～50℃の温度範囲において10～100時間熟成することが好ましい。このpH調整および熟成は、この後の工程の水熱処理工程において、比較的低い処理温度で、酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子を得る上で効果的である。熟成時間は、10時間より短いと、熟成の効果は小さく、一方長い場合は、特に悪い影響は与えないが、熟成の効果が飽和するため、あまり意味がない。

【0036】

(水熱処理)

スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された亜鉛化合物を含む懸濁液に対し、オートクレーブ等を用いて水熱処理を行う。この水熱処理において、上記の沈殿物を含む懸濁液を水洗することにより、上記沈殿物以外の生成物や残存物を除去し、その後、NaOHなどにより再度pH調整しても良い。この時のpHの値は8～12とすることが好ましい。このpHより低いと水熱処理時に結晶成長が不十分になり、高すぎると粒子径分布が広がったり、再溶解することによりスズと亜鉛とインジウム、さらにはアルミニウムなどが、複合化せずに化合物となってしまうことがある。

【0037】

水熱処理温度は110℃～300℃の範囲とすることが好ましい。この温度より低いと、十分な結晶成長ができず、この温度より高いと発生圧力が高くなるため、装置が高価なものとなり、メリットはない。

【0038】

水熱処理時間は、1時間から4時間の範囲が好ましい。水熱処理時間が短すぎると、粒子の結晶成長が不十分になり、水熱時間が長すぎても特に問題となることはないが、製造コストが高くなるだけで、意味がない。

【0039】

(加熱処理)

水熱処理後のスズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された亜鉛化合物は、ろ過、乾燥した後、加熱処理を行うが、ろ過する前に、水洗によりpHを6～9付近の中性領域に調整しておくことが好ましい。これは、水洗により水溶性のNaイオンが、あるいは、オキシアルカリアミンを加えた場合であればアミン含有物質が、除去されるためである。このようなNaイオンやアミン含有物質が残存した状態で、ろ過、乾燥し、加熱処理を行うと、得られた粒子の導電性が低下しやすくなるので、極力除去しておくことが好ましい。

【0040】

上記のスズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された亜鉛化合物に、さらに珪酸ナトリウムなどの珪素化合物を添加して、シリカ処理を施こしても良い。このシリカ処理は、最終生成物である酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子を微粒子に保持する上で、効果的である。

【0041】

この処理により最終的に酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子の表面にシリカの被膜が形成されるため、微粒子を保持するためにはシリカは効果的であるが、シリカの被膜は酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子の導電性を低下させる傾向にあるため、添加量としては、酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子に対して、0.1～5重量%にすることが好ましい。

【0042】

次に、ろ過、乾燥したスズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆され

た亜鉛化合物は、加熱処理により酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子とすることができる。雰囲気は特に限定されないが、空気中加熱が、最も製造コストが掛からないため好ましい。この加熱処理温度としては、300℃から1000℃の範囲が好ましい。この温度より低いと、被覆するスズ含有酸化インジウムにおいてスズが置換されにくく、酸化スズ、酸化インジウムと酸化亜鉛の混合物のような構造になったり、あるいは水酸化物の状態のまま酸化物へ変化しない場合があり、十分な電気伝導性が得られにくい。一方、加熱処理温度が高すぎると、粒子同士が焼結しやすくなり、塗料にする時に、十分な分散性を得にくくなり、その結果、塗膜の透明性が低下しやすくなる。

【0043】

この加熱処理後の酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子について、還元雰囲気中200℃から500℃の温度範囲で還元処理を行うことにより、導電性を持つ茶灰色～黄緑灰色の酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子が得られる。

【0044】

この加熱処理により、酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子が得られるが、さらに加熱処理後に、水洗などにより未反応物や残存物を除去すると、より電気伝導性の良好な酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子が得られるため、最終工程で水洗することが好ましい。

【0045】

このようにして得られた酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子は、平均粒子径が5 nmから100 nmの範囲であり、透明導電膜用としては特に好ましい範囲である粒子径を有するものとなる。

【0046】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

〈実施例1〉

15.4 gの水酸化ナトリウムを800 mlの水に溶解させ、得られたアルカリ溶液に3 gの塩化スズ(IV)五水和物を溶解させて、アルカリ水溶液を調整した。

このアルカリ水溶液に、13 g の酸化亜鉛粉末を混合した。これとは別に、35 g の塩化インジウム (III) 四水和物を 400 ml の水に溶解して、塩化インジウムの水溶液を作製した。前者のスズイオンと酸化亜鉛を含むアルカリ水溶液に、後者の塩化インジウム溶液を滴下して、スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された酸化亜鉛の沈殿物を作製した。このときの pH は 8.8 であった。さらに、このスズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された酸化亜鉛の沈殿物を室温で懸濁液の状態です約 20 時間熟成させた。

【0047】

次に、この沈殿物の懸濁液に水酸化ナトリウムの水溶液を添加して、pH を 10.0 に再調整し、オートクレーブに仕込み、180℃で4時間、水熱処理を施した。

【0048】

得られた水熱処理生成物を pH 7.8 になるまでろ過洗浄し、90℃で空气中乾燥した後乳鉢で軽く解砕し、空气中 600℃で2時間の加熱処理後、250℃、水素雰囲気中で還元処理を行って酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子とした。加熱処理後、未反応物や残存物を除去するために、さらに超音波分散機を使って水洗し、ろ過乾燥した。

【0049】

得られた酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子について、透過型電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が 20~30 nm の粒子であることがわかった。この粒子の組成は、仕込み量から (ZnO)_{0.5} (ITO)_{0.5} で表される。また、蛍光 X 線分析法で調べた粒子中の、亜鉛およびスズの含有量はそれぞれ、50 mol%、5 mol% で、ITO 中のスズ濃度としては 10 mol% であった。

【0050】

この酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子の X 線回折スペクトルを図 1 に示し、30 万倍で撮影した透過電子顕微鏡写真を図 2 に示す。透過型電子顕微鏡写真による粒子形状が均一であるのに対し、X 線回折スペクトルは酸化インジウムと酸化亜鉛との 2 相から構成されていることを示しており、スズ含有酸化

インジウムが酸化亜鉛を被覆していることがわかる。

【0051】

〈実施例2〉

実施例1の酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子の合成方法において、アルカリ水溶液に酸化亜鉛を混合せずに、亜鉛に対して10 mol%のアルミニウムで置換されたアルミニウム置換酸化亜鉛を混合して、アルカリ水溶液を調整した以外は、実施例1と同様にして、スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆されたアルミニウム置換酸化亜鉛を含有する沈殿を生成させ、水洗、ろ過、乾燥後、加熱処理、還元処理して、酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子を作製した。この粒子の組成は、仕込み量から $(Zn_{0.9}Al_{0.1})O$ 0.5 (ITO) 0.5 で表される。また、蛍光X線分析法で調べた粒子中の、亜鉛、アルミニウムおよびスズの含有量はそれぞれ、45 mol%、5 mol%、5 mol%で、ITO中のスズ濃度は10 mol%であった。

【0052】

この酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子について、X線回折スペクトルを測定したところスズ含有酸化インジウムとアルミニウム置換酸化亜鉛の2相になっていることがわかった。さらに、透過電子顕微鏡観察を行ったところ実施例1と同様、粒子径が20～30 nmの一樣な粒子であったことから、実施例1と同様に、スズ含有酸化インジウムがアルミニウム置換酸化亜鉛を被覆していることがわかった。

【0053】

〈実施例3〉

実施例1のスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子の合成方法において、24.7 gの水酸化ナトリウムを800 mlの水に溶解した後、このアルカリ溶液に4.8 gの塩化スズ(IV)五水和物を溶解し、アルカリ水溶液を調整した。このアルカリ水溶液に、13 gの酸化亜鉛粉末を混合する代わりに、亜鉛に対して10 mol%のアルミニウムで置換されたアルミニウム置換酸化亜鉛を5 g混合した。これとは別に、56.1 gの塩化インジウム(III)四水和物を400 mlの水に溶解して、塩化インジウムの水溶液を作製した後、実施例1と同様にして、スズとイン

ジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆されたアルミニウム置換酸化亜鉛を含有する沈殿を生成させ、水洗、ろ過、乾燥後、加熱処理、還元処理して、スズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子を作製した。この粒子の組成は、仕込み量から $\{(\text{Zn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}\} 0.2 (\text{ITO}) 0.8$ で表される。また、蛍光X線分析法で調べた粒子中の、亜鉛、アルミニウムおよびスズの含有量はそれぞれ、18 mol%、2 mol%、8 mol%で、ITO中のスズ濃度は10 mol.%であった。

【0054】

このスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子について、X線回折スペクトルを測定したところスズ含有酸化インジウムとアルミニウム置換酸化亜鉛の2相になっていることがわかった。さらに、透過電子顕微鏡観察を行ったところ実施例1と同様、粒子径が20～30 nmの様な粒子であったことから、実施例1と同様に、スズ含有酸化インジウムがアルミニウム置換酸化亜鉛を被覆していることがわかった。

【0055】

〈実施例4〉

実施例1のスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子の合成方法において、アルカリ水溶液に0.32 gの水酸化酸化アルミニウムを混合し、アルカリ水溶液を調整した以外は実施例1と同様にして、スズ、インジウムおよびアルミニウムから成る水酸化物あるいは水和物に被覆された酸化亜鉛の沈殿物を作製した後、熟成、水熱処理を行い、ろ過洗浄、乾燥、加熱処理、還元処理して、スズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子を作製した。この粒子の組成は、仕込み量から $(\text{ZnO}) 0.5 \{(\text{ITO}) 0.96\text{Al}_{0.04}\} 0.5$ で表される。また、蛍光X線分析法で調べた粒子中の、亜鉛、アルミニウムおよびスズの含有量はそれぞれ、50 mol%、2 mol%、4.8 mol%で、ITO中のスズ濃度は10 mol%であった。

【0056】

このスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子について、透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、粒子径が20～30 nmの様な粒子であった。さらに、X線回折スペクトルを測定したところ、実施例1と同様のスペクトルが得られ、アルミニウムに関するピークが独立して見られなかったことから、スズ含有酸化イ

ンジウム粒子がアルミニウムで置換され、アルミニウム置換スズ含有酸化インジウムで酸化亜鉛が被覆されていることがわかった。

【0057】

〈実施例5〉

実施例1のスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子の合成方法において、アルカリ水溶液に酸化亜鉛を混合せずに、10 mol%のアルミニウムで置換されたアルミニウム置換酸化亜鉛を混合し、さらに0.32 gの水酸化酸化アルミニウムを混合し、アルカリ水溶液を調整した以外は実施例1と同様にして、スズ、インジウムおよびアルミニウムからなる水酸化物あるいは水和物で被覆されたアルミニウム置換酸化亜鉛の沈殿物を作製した後、熟成、水熱処理を行い、ろ過、洗浄、乾燥、加熱処理、還元処理して、スズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子を作製した。この粒子の組成は、仕込み量から $\{(Zn_{0.9}Al_{0.1})O\}_{0.5} \{(ITO)_{0.96}Al_{0.04}\}_{0.5}$ で表される。また、蛍光X線分析法で調べた粒子中の、亜鉛、アルミニウムおよびスズの含有量はそれぞれ、45 mol%、7 mol%、4.8 mol%で、ITO中のスズ濃度は10 mol%であった。

【0058】

このスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子について、X線回折スペクトルを測定したところ、実施例2と同様のスペクトルが得られ、アルミニウムに関するピークが独立して見られないことから、アルミニウム置換スズ含有酸化インジウムとアルミニウム置換酸化亜鉛の2相になっていることがわかった。さらに、透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、粒子径が20～30 nmの様な粒子であったことから、アルミニウム置換スズ含有酸化インジウムで被覆されたアルミニウム置換酸化亜鉛粒子が得られたことがわかった。

【0059】

〈実施例6〉

実施例1のスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子の合成方法において、24.7 gの水酸化ナトリウムを800 mlの水に溶解した後、このアルカリ溶液に4.8 gの塩化スズ(IV)五水和物を溶解し、アルカリ水溶液を調整した。このアルカリ水溶液に、13 gの酸化亜鉛粉末を混合する代わりに、亜鉛に対して10 m

0.1%のアルミニウムで置換されたアルミニウム置換酸化亜鉛を5 g 混合し、さらに0.51 gの水酸化酸化アルミニウム粉末を混合した。これとは別に、56.1 gの塩化インジウム (III)四水和物を400 mlの水に溶解して、塩化インジウムの水溶液を作製した後、実施例1と同様にして、スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆されたアルミニウム置換酸化亜鉛を含有する沈殿を生成させ、水洗、ろ過、乾燥後、加熱処理、還元処理して、スズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子を作製した。この粒子の組成は、仕込み量から $\{(Zn_{0.9}Al_{0.1})O\}_{0.2} \{(ITO)_{0.96}Al_{0.04}\}_{0.8}$ で表される。また、蛍光X線分析法で調べた粒子中の、亜鉛、アルミニウムおよびスズの含有量はそれぞれ、18 mol%、5.2 mol%であり、スズ含有量は7.7 mol%で、ITO中のスズ濃度は10 mol%であった。

【0060】

このスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子について、X線回折スペクトルを測定したところアルミニウム置換スズ含有酸化インジウムとアルミニウム置換酸化亜鉛の2相になっていることがわかった。さらに、透過電子顕微鏡観察を行ったところ実施例1と同様、粒子径が20～30 nmの一樣な粒子であったことから、アルミニウム置換スズ含有酸化インジウムで被覆されたアルミニウム置換酸化亜鉛粒子が得られたことがわかった。この透過電子顕微鏡写真を図3に示す。

【0061】

〈実施例7〉

実施例1の酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子の合成方法において、スズイオンと酸化亜鉛を含むアルカリ水溶液に塩化インジウム溶液を滴下して、スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆された酸化亜鉛の沈殿物を作製し、これを室温で懸濁液の状態です約20時間熟成させる代わりに、90℃で懸濁液の状態です約20時間熟成させた。

【0062】

次に、この沈殿物の懸濁液に水酸化ナトリウムの水溶液を添加して、pHを10.0に調整する代わりに13.0に調整し、オートクレーブに仕込み、180℃で

4 時間、水熱処理を施した以外は、実施例 1 と同様にして、スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆されたアルミニウム置換酸化亜鉛を含有する沈殿を生成させ、水洗、ろ過、乾燥後、加熱処理、還元処理して、酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子を作製した。この粒子の組成、および蛍光 X 線分析法で調べた粒子中の、亜鉛、アルミニウムおよびスズの含有量は、実施例 1 と同じであった。

【0063】

この酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子について、X 線回折スペクトルを測定したところ、実施例 1 と同様、スズ含有酸化インジウムとアルミニウム置換酸化亜鉛の 2 相になっていることがわかった。さらに、透過電子顕微鏡観察を行ったところ、粒子径が 50 ~ 60 nm の一様な粒子であったことから、スズ含有酸化インジウムがアルミニウム置換酸化亜鉛を被覆していることがわかった。

【0064】

〈比較例 1〉

実施例 1 のスズ亜鉛含有酸化インジウム粒子の合成方法において、あらかじめ塩化スズを溶解したアルカリ溶液に、塩化インジウム溶液を滴下し、スズとインジウムを含む水和物あるいは水酸化物を熟成後、水熱処理を行い実施例 1 と同様にして、ろ過洗浄、乾燥した後、加熱処理、還元処理して、スズ含有酸化インジウム粒子を作製した。

【0065】

このスズ含有酸化インジウム粒子は、X 線回折の結果から、スズ含有酸化インジウムとなっていることが認められ、透過電子顕微鏡観察を行ったところ、粒子径が 40 ~ 70 nm の四角板状の粒子であった。また、蛍光 X 線分析法により調べたスズ含有量は 10 mol% であった。

【0066】

〈比較例 2〉

53 g の水酸化ナトリウムを 640 ml の水に溶解してアルカリ水溶液を調整した。これとは別に、90 g の塩化亜鉛を 320 ml の水に溶解して、塩化亜鉛の水

溶液を作製した。前者のアルカリ水溶液に、後者の塩化亜鉛溶液を滴下して、亜鉛の水酸化物あるいは水和物の沈殿物を作製した。このときの pH は 12.3 であった。さらに、この亜鉛の水酸化物あるいは水和物の沈殿物を室温で懸濁液の状態で約 20 時間熟成させた後、水酸化ナトリウムの水溶液を添加して、pH を 12.5 に再調整し、オートクレーブに仕込み、180℃で 4 時間、水熱処理を施した。得られた水熱処理生成物を pH 7.8 になるまでろ過洗浄し、90℃で空气中乾燥した後乳鉢で軽く解砕し、空气中 600℃で 2 時間の加熱処理を行って酸化亜鉛粒子とした。加熱処理後、未反応物や残存物を除去するために、さらに超音波分散機を使って水洗し、ろ過乾燥した。

【0067】

次に、前記で得られた酸化亜鉛粒子と、比較例 1 で得られたスズ含有酸化インジウム粒子とを、モル比で 1 対 1 となるように混合し、酸化亜鉛とスズ含有酸化インジウムの混合粉を作製した。蛍光 X 線分析法で測定した構成元素量は、実施例 1 の結果と同様であった。

【0068】

〈比較例 3〉

実施例 1 の酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子の合成方法において、アルカリ水溶液に塩化スズを溶解せずに、アルカリ水溶液を調整した以外は実施例 1 と同様にして、インジウムから成る水酸化物あるいは水和物に被覆された酸化亜鉛の沈殿物を作製した後、熟成、水熱処理を行い、ろ過洗浄、乾燥、加熱処理、還元処理して、酸化亜鉛－酸化インジウム複合化粒子を作製した。この粒子の組成は、仕込み量から $(\text{ZnO})_{0.5} (\text{InO}_{3/2})_{0.5}$ で表されると考えられる。また、蛍光 X 線分析法で調べた粒子中の、亜鉛の含有量は 50 mol% であった。

【0069】

この酸化亜鉛－酸化インジウム複合化粒子について、透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、粒子径が 20～30 nm の一様な粒子であった。さらに、X 線回折スペクトルを測定したところ、酸化亜鉛と酸化インジウムの 2 相から構成されていた。

【0070】

〈比較例 4〉

実施例 5 のスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子の合成方法において、酸化亜鉛の代わりに、40 mol% のアルミニウムで置換されたアルミニウム置換酸化亜鉛を混合し、3.2 g の水酸化酸化アルミニウムを混合して、アルカリ水溶液を調整した以外は、実施例 5 と同様にして、スズとインジウムの水酸化物あるいは水和物で被覆されたアルミニウム置換酸化亜鉛を含有する沈殿を生成させ、水洗、ろ過、乾燥後、加熱処理、還元処理して、酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子を作製した。この粒子の組成は、仕込み量から $\{(\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}\}_{0.5} \{(\text{ITO})_{0.6}\text{Al}_{0.4}\}_{0.5}$ で表される。また、蛍光 X 線分析法で調べた粒子中の、亜鉛、アルミニウムおよびスズの含有量はそれぞれ、30 mol%、40 mol%、3 mol% で、ITO 中のスズ含有量は 10 mol% であった。

【0071】

このスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子について、X 線回折スペクトルを測定したところスズ含有酸化インジウムとアルミニウム置換酸化亜鉛に加えて、 γ -酸化アルミニウムの構造が現れ、3 相に分離していることがわかった。さらに、透過電子顕微鏡観察を行ったところ、実施例 1 と同様の粒子径が 20 ~ 30 nm の粒子と、酸化アルミニウムと見られる粒子径 40 ~ 50 nm の四角板状粒子との混合物であった。

【0072】

《導電性についての評価方法》

各実施例および比較例で作製した粒子について、導電性を評価するために、それらの体積抵抗率を調べた。体積抵抗率の測定は、三菱化学株式会社製のロレスタ PA システム (MCP-PD41) を用いて、四端子法により行った。測定条件は、粉体密度 2.7 g/cm^3 、容器内径 2 cm、端子間距離 3 mm である。

【0073】

《紫外線遮蔽性についての評価方法》

各実施例および比較例で作製した粒子による紫外線遮蔽効果を調べるために、

以下のような塗膜を形成して、それらの光透過率スペクトルを測定した。

【0074】

まず、各実施例および比較例で作製した粒子を、それぞれ、バインダ（ポリメチルメタアクリレート：固形分濃度30重量%）に対する含有率が80重量%、固形分濃度が40重量%となるようにボールミル（フリッチュ社製、直径1mmのジルコニアビーズ使用）で分散させ、塗料を作製した。次いで、これらの塗料を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム（いわゆるPETフィルム）上に一定の厚みで塗布したのち、90℃で10分間乾燥させ、乾燥後の厚さが3 μ mの塗膜を形成した。このようにして得られた塗膜について、光透過率スペクトルをそれぞれ測定した。光透過率スペクトルの測定は、日本分光社製の分光光度計を用いて空気中で行った。このうち、実施例5で得られたスズ含有酸化インジウム被覆酸化亜鉛粒子について、上記の方法で測定した光透過率スペクトルを図4に示す。

【0075】

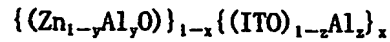
《評価結果》

表1に、以上の評価結果を示す。表1に示した「350nm 透過率(%)」は、波長350nmの紫外線の透過率である。なお、表1には、各粒子の粒子径や含有亜鉛量等についても併記した。粒子径は、BET比表面積および透過電子顕微鏡写真から目視により求めたものである。

【0076】

【表 1】

酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子



	酸化亜鉛／Al 置 換酸化亜鉛量 (1-x) (mol%)	粒子中 Zn 量 (mol%)	粒子中 Al 量 (mol%)	粒子径 (nm)	体積抵抗率 (Ω cm)	350nm 透過率 (%)
実施例 1	50	50	0	20~30	9.9×10^{-1}	0.05
実施例 2	50	45	5	20~30	5.4×10^{-1}	0.03
実施例 3	20	18	2	20~30	1.8×10^{-1}	0.15
実施例 4	50	50	2	20~30	5.1×10^{-1}	0.06
実施例 5	50	45	7	20~30	2.4×10^{-1}	0.02
実施例 6	20	18	5.2	20~30	9.8×10^{-2}	0.21
実施例 7	50	50	0	50~60	1.1	0.05
比較例 1	0	0	0	40~70	6.5×10^{-1}	86.7
比較例 2	50	50	0	20~70	1.6×10^1	1.54
比較例 3	50※	50	0	20~30	7.6×10^5	0.03
比較例 4	50	30	40	20~50	8.1	0.83

※ 比較例 3 は、複合化粒子の組成中 ITO ではなく $(In_2O_3)_{1/2}$ となり、スズを含まない。

【0077】

表 1 では、体積抵抗率の値が小さいほど、導電性が高いことを示しており、導電性塗膜として優れていることを示している。また、紫外線透過率の値が小さいほど、紫外線遮蔽性に優れていることを示している。従って、体積抵抗率、紫外線透過率のいずれにおいても値の小さいものが特性的に優れていることを意味する。

【0078】

表1から明らかなように、各実施例で得られた酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子は、比較例1で得られたスズ含有酸化インジウム粒子単体の場合と比べて、酸化亜鉛が含まれているために紫外線遮蔽効果が現れている。

【0079】

各実施例で得られた酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子は、比較例2で得られたスズ含有酸化インジウム粒子と酸化亜鉛を単に混合した粒子や、比較例3で得られたスズを含有しない酸化亜鉛－酸化インジウム複合化粒子、比較例4で得られた酸化アルミニウムと酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子との混合物に比べて、紫外線遮蔽性に変化は見られないが、飛躍的に高い導電性を示す。

【0080】

比較例2においては、酸化インジウムと酸化亜鉛とが複合化せず独立に存在しているために、絶縁体である酸化亜鉛が、粉末中の電気伝導を妨げ、各実施例におけるスズ亜鉛含有酸化インジウム粒子の場合と比べて導電性が低下したと考えられる。

【0081】

比較例3では、酸化インジウムにスズが置換されていないために、被覆体である酸化インジウムに導電性が現れず、そのため、生成した酸化亜鉛－酸化インジウム複合化粒子においても導電性が現れていない。

【0082】

比較例4においては、置換するアルミニウムの量が多すぎたため、余剰アルミニウムが酸化アルミニウムとして析出し、導電性が損なわれる結果となっている。

【0083】

一方、各実施例においては、スズ含有酸化インジウムで酸化亜鉛を被覆することにより、異種粒子が電気伝導を妨げることもなく、表面のスズ含有酸化インジウムを伝い電気伝導が起こる。さらには、適量のアルミニウムを置換することにより、従来のスズ含有酸化インジウム粒子単体（比較例1）の場合と同等以上の

導電率を保つことが可能となった。

【0084】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子は、酸化亜鉛をスズ含有酸化インジウムで被覆することにより複合化し、インジウムの使用量を著しく減少させコスト低下を実現させると共に、導電性を同等以上に維持しながら酸化亜鉛の特性である紫外線遮蔽効果を付与した導電性微粒子である。この粒子を用いた塗布膜は、優れた透明性と導電性を有し、かつ紫外線遮蔽性を併せ持つ。

【0085】

本発明の製造方法は、従来の製造法とは全く異なる新規な製造方法であり、その結果得られる酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子は、粒子の平均粒子径が5 nmから100 nmの範囲にあり、スズ含有酸化インジウムで酸化亜鉛を被覆した粒子となる。このような酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子は、本発明により初めて開発した、新規な機能性粒子である。

【0086】

本発明で得られる酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子は、紫外線遮蔽効果を併せ持った透明導電性塗膜用の導電性粒子として最適であり、その産業上の利用価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で得られた、酸化亜鉛濃度50 mol%である酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子のX線回折スペクトルを示した図である。

【図2】

実施例1で得られた、酸化亜鉛濃度50 mol%である酸化亜鉛—スズ含有酸化インジウム複合化粒子の透過電子顕微鏡写真（倍率：30万倍）を示した図である。

【図3】

実施例6で得られた、酸化亜鉛濃度18 mol%、アルミニウム濃度5.2 mol%

である酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子の透過電子顕微鏡写真（倍率 30 万倍）を示した図である。

【図 4】

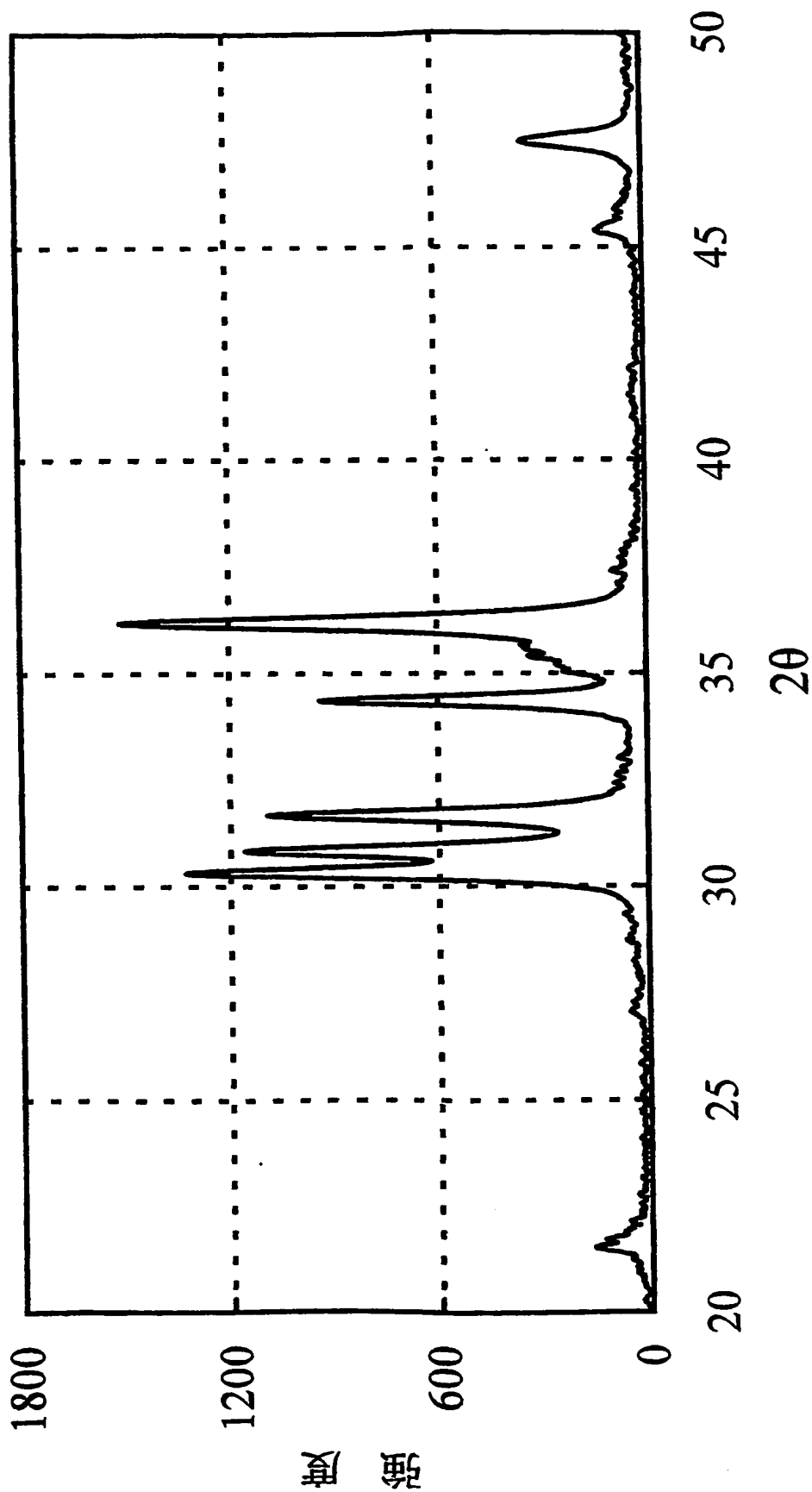
実施例 5 で得られた、酸化亜鉛濃度 45 mol%、アルミニウム濃度 7 mol% である酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子の光透過率スペクトル（300～1800 nm）を示した図である。

【書類名】

図面

【図 1】

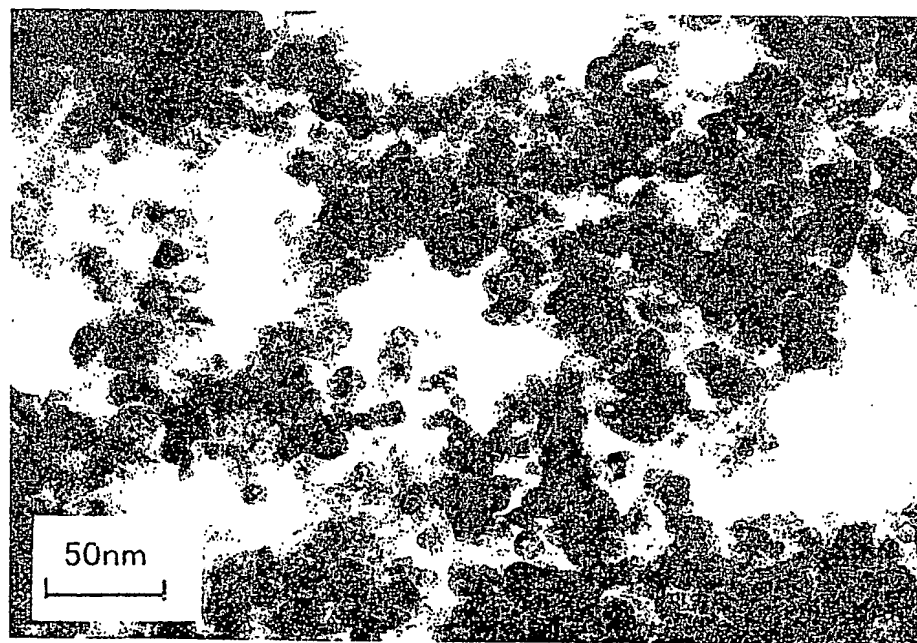
酸化亜鉛-スズ含有酸化インジウム複合化粒子のX線回折スペクトル



【図2】



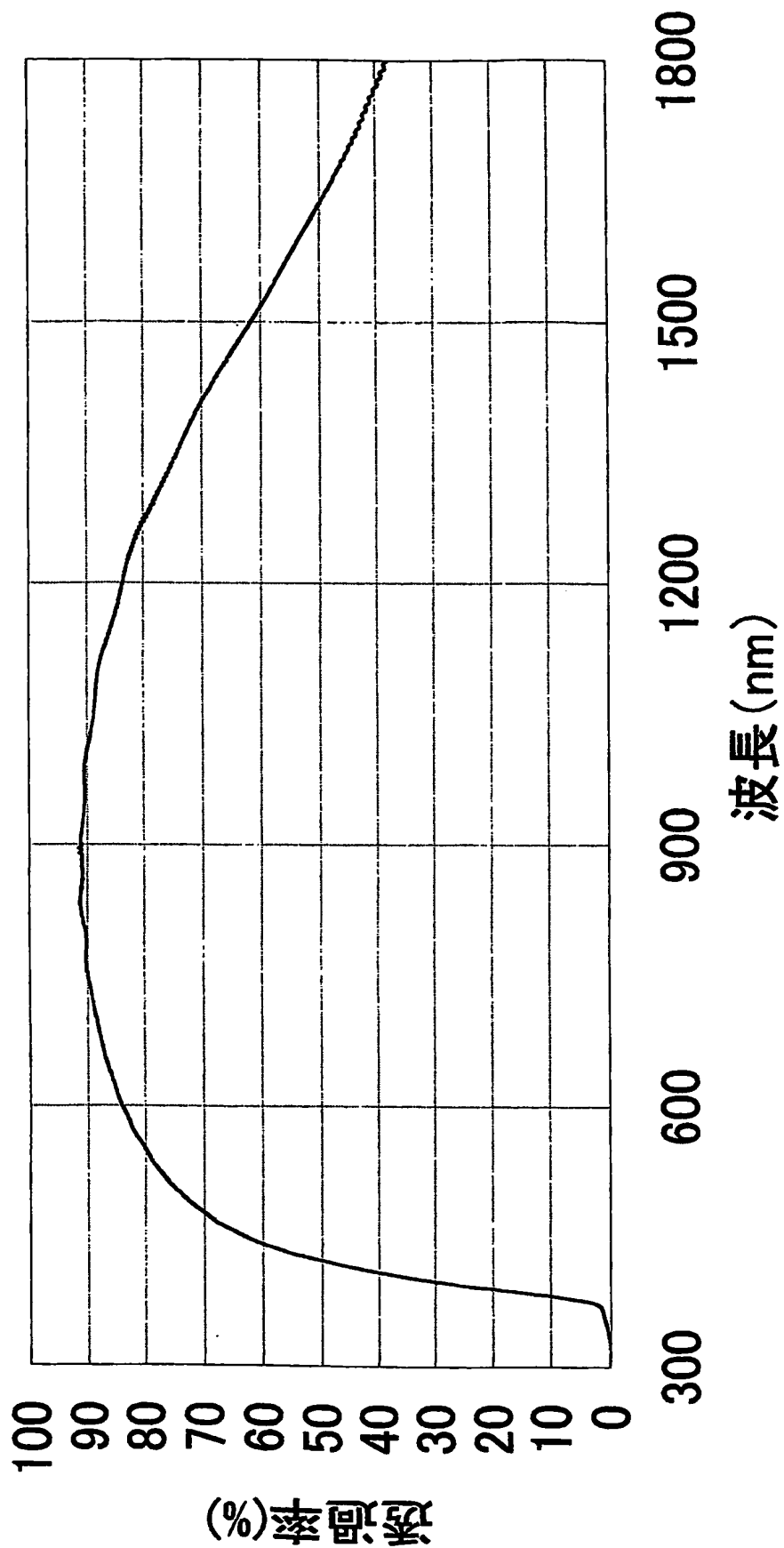
【図3】



【図4】

BEST AVAILABLE COPY

透過率スペクトル



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紫外線遮蔽性を併せ持つ透明導電性塗膜に最適の、酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子とその製造方法を提供する。

【解決手段】 あらかじめスズ塩を溶解させたアルカリ水溶液に亜鉛化合物を混合し、この亜鉛加護物含有スズ塩水溶液にインジウム塩の水溶液を添加し、得られたスズ、インジウム、亜鉛を含有する水酸化物あるいは水和物を水の存在下で 110～300℃の温度範囲で加熱処理する。次いで、ろ過、乾燥後、空气中 300～800℃の温度範囲で加熱処理し、さらに還元雰囲気中 200～500℃の温度範囲で還元処理を行って酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子とする。これにより、平均粒子径が 5 nm から 100 nm の範囲にある酸化亜鉛－スズ含有酸化インジウム複合化粒子を得る。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-165506
受付番号	50300971131
書類名	特許願
担当官	関 浩次 7475
作成日	平成15年 6月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 6月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 6 5 5 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 1 0]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 6 月 1 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号
氏 名	日立マクセル株式会社